

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-123682

(43)公開日 平成6年(1994)5月6日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G 0 1 N 1/22		D 7519-2J		
		Z 7519-2J		
1/00	1 0 1	R 7519-2J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-274364

(22)出願日 平成4年(1992)10月13日

(71)出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72)発明者 渡部 道夫

長崎県長崎市深堀町5丁目717番1号 三

菱重工業株式会社長崎研究所内

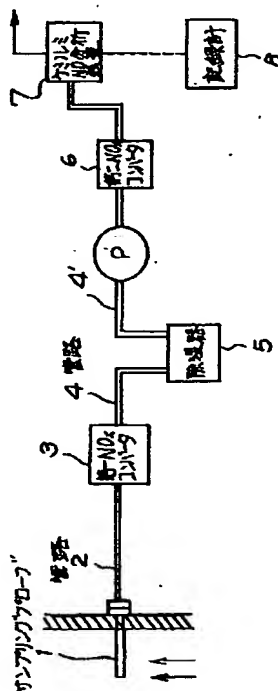
(74)代理人 弁理士 岡本 重文 (外1名)

(54)【発明の名称】 NO<sub>x</sub> 濃度の計測装置

(57)【要約】

【目的】 本発明は、NO<sub>2</sub> の含有比率が高い場合においても、ガス中NO<sub>x</sub> 濃度を連続的に測定できるNO<sub>x</sub> 濃度の測定装置を提供することを目的とする。

【構成】 ディーゼル機関、化学プラント等からの排出ガスの如くNO<sub>2</sub> の含有比率が高い場合に用いるNO<sub>x</sub> 濃度の計測装置において、ガスサンプルを吸込むサンプリングアロープと、NO<sub>2</sub> をNOに変換する第一NO<sub>x</sub> コンバータと、除湿器と、第二NO<sub>x</sub> コンバータと、ケミルミNO<sub>x</sub> 分析装置とを前記の順序で管路により連結し、少くとも第一NO<sub>x</sub> コンバータと除湿器の間の管路にMo 線のコイルからなる加熱装置を内装したもの。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ディーゼル機関、化学プラント等からの排出ガスの如くNO<sub>2</sub>の含有比率が高い場合に用いるNO<sub>x</sub>濃度の計測装置において、ガスサンプルを吸込むサンプリングプローブと、NO<sub>2</sub>をNOに変換する第一NO<sub>x</sub>コンバータと、除湿器と、第二NO<sub>x</sub>コンバータと、ケミルミNO<sub>x</sub>分析装置とを前記の順序で管路により連結し、少くとも第一NO<sub>x</sub>コンバータと除湿器の間の管路にMo線のコイルからなる加熱装置を内装したことを特徴とするNO<sub>x</sub>濃度の計測装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ディーゼル機関や化学プラントからの排出ガスのように、NO<sub>2</sub>の比率が高い場合に、ガス中の全窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)の濃度を計測する装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ボイラ排ガス中の全窒素酸化物(NO<sub>x</sub>) (NO+NO<sub>2</sub>)の濃度測定方法としてはPDS法(JIS K0104)などがJIS法として規定されており、また機器分析法としては、化学発光法(ケミルミ法)もJIS B7982に採用されている。この機器分析法は、ボイラ排ガスのように、NO<sub>2</sub>の比率が低く、またNOの濃度が低く、共存酸素の濃度が低い場合は、精度よくNO濃度が測定できる。なお、この化学発光法はもともとNOを測定するものであり、NO<sub>2</sub>濃度が必要な場合は、NO<sub>x</sub>コンバータで、NO<sub>2</sub>をNOに変換させた後、全NOを測定することでNO<sub>x</sub>濃度を計測していた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来のNO<sub>x</sub>濃度測定方法をそのまま、ディーゼル機関排ガスなどのようにNO<sub>2</sub>の比率が高い場合に適用すると、次に示すような問題点がある。

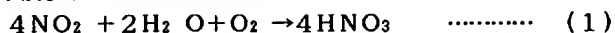
① NO<sub>2</sub>の濃度、比率が高い場合、水分を除去する前処理工程で除湿水分にNO<sub>2</sub>が溶けることにより、負の影響を与える。

② NO、O<sub>2</sub>の濃度が高い場合、サンプリング〜測定までの間で反応して、NO<sub>2</sub>を生成し、これが測定値に対して負の影響を与える。

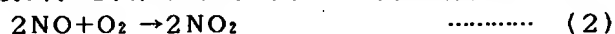
【0004】本発明は、ディーゼル機関、化学プラント等からの排出ガスの如くNO<sub>2</sub>が高い場合における上記従来のNO<sub>x</sub>濃度測定方法の問題点を解決し、連続してしかも簡単にガス中NO<sub>x</sub>濃度を測定できる装置を提供することを目的とするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】サンプリング時にNO<sub>2</sub> \*



さらにNO濃度、O<sub>2</sub>濃度が高いと、第(2)式で示す※ ※反応が行なわれ、NO<sub>2</sub>が生成する。



\*がガス中水分のドレン化と共に除かれなくないようにするため、サンプリング用の管路は保温を確実に行なう対策を行なうと共に、サンプリング用管路途中にNO<sub>2</sub>をNOに変換する第一のNO<sub>x</sub>コンバータを設置し、コンバータ以降のサンプリング用管路には、モリブデン(Mo)線のコイルを入れておき、加温する。この対策により測定されるガス中のNO<sub>2</sub>成分は、NO<sub>x</sub>コンバータでNOに変更され、以後の共存酸素との反応により、サンプリング用管路内で生成するNO<sub>2</sub>は、管路内のMoコイルの触媒効果により最少限におさえられる。このようにガス中のNO<sub>2</sub>成分を全てNOにした状態で急冷しガス中の水分をドレン化し除湿する。その後さらに第二のNO<sub>x</sub>コンバータを経由し、化学発光法(ケミルミ法)でNO濃度を測定する。

## 【0006】

【作用】第一NO<sub>x</sub>コンバータによりガスサンプリング中のNO<sub>2</sub>をNOに変換することにより、NO<sub>2</sub>がガス中水分と反応LHNO<sub>3</sub>となってドレンと共に排出されることを防止する。Mo線のコイルからなる加熱装置は、管路内のNOがガス中の残存酸素と反応してNOがNO<sub>2</sub>に変化することを触媒効果により防止する。

【0007】ガスを除湿した後、更にNO<sub>x</sub>コンバータを通して、残存するNO<sub>2</sub>を全てNOとし、ケミルミNO分析装置(化学発光法によるNO分析装置により、ガス中のNO量を測定する。サンプリング用管路を保温することにより、NO→NO<sub>2</sub>の変化を防止する。

## 【0008】

【実施例】本発明の実施例を図1、図2により説明する。図1において、ガスサンプルは、サンプリングプローブ1によりサンプリングされ、保温されドレン防止対策が施工された管路2を経て、第一NO<sub>x</sub>コンバータ3に導入される。このNO<sub>x</sub>コンバータ3の詳細は、図2に示しているが、モリブデン(Mo)線9であんだ網を多数設置し、一定温度に温度調節できるようにしており、Mo触媒の作用でNO<sub>2</sub>をNOに変換する能力をもっている。

【0009】ガスサンプル中のNO<sub>2</sub>がNOに変換されたガスは、Mo線のコイル9'が装填された管路4を経由し、除湿器5で水分が除去される。この除湿器5以降の第二NO<sub>x</sub>コンバータ6、ケミルミNO分析装置7は一般に用いられている市販品であり、その分析値(NO濃度)を記録計8で記録する。上記の本発明装置によりNO<sub>2</sub>を多く含むガスサンプルに関しても正確にNO<sub>x</sub>濃度を測定することが可能である。ガス中の水分がドレン化する場合、NO<sub>2</sub>が存在すると、次の第(1)式で示す反応が行なわれ、NO<sub>x</sub>濃度が低減する。

## 【0010】

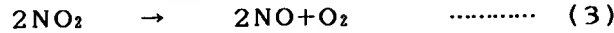
3

4

以上の反応式(1)、(2)で示した反応を極力おさえて、NO<sub>x</sub>コンバータにより全てをNOにすれば、正しい測定が行なえる。

\*【0011】本発明によると、このようにNOガスを介して全窒素酸化物NO<sub>x</sub>濃度を正確に測定できる。次の反応式(3)に、NO<sub>x</sub>コンバータでの反応を示す。

Mo 触媒



本発明で計測したNO<sub>x</sub>値は、次の表1に示すように、※【0012】  
湿式手分析(PDS法)に対し、ほぼ一致しており、正【表1】  
確な測定が行なえてることがわかる。※

### ディーゼル排ガス中のNO<sub>x</sub>測定結果

NO	NO <sub>x</sub> (ppm)		
	本発明による計測値	本発明によらない計測値	湿式手分析値
1	1000	900	1050
2	1800	1700	1800
3	2300	2000	2350

【0013】

【発明の効果】本発明によるNO<sub>x</sub>濃度の計測装置は、ガスサンプルを吸込むサンプリングアローブと、NO<sub>2</sub>をNOに変換する第一NO<sub>x</sub>コンバータと、除湿器と、第二NO<sub>x</sub>コンバータと、ケミルミNO<sub>x</sub>分析装置とを前記の順序で管路により連結し、少くとも第一NO<sub>x</sub>コンバータと除湿器の間の管路にMo線のコイルからなる加熱装置を内装したことにより、次の効果を有する。

【0014】ディーゼル機関や化学プラント等の二酸化窒素(NO<sub>2</sub>)の含有比率の高い場合における全窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)の濃度計測を、サンプリング系統の影響を受けずに、正確に測定することができる。

【図面の簡単な説明】

20★【図1】本発明の実施例の構成図である。

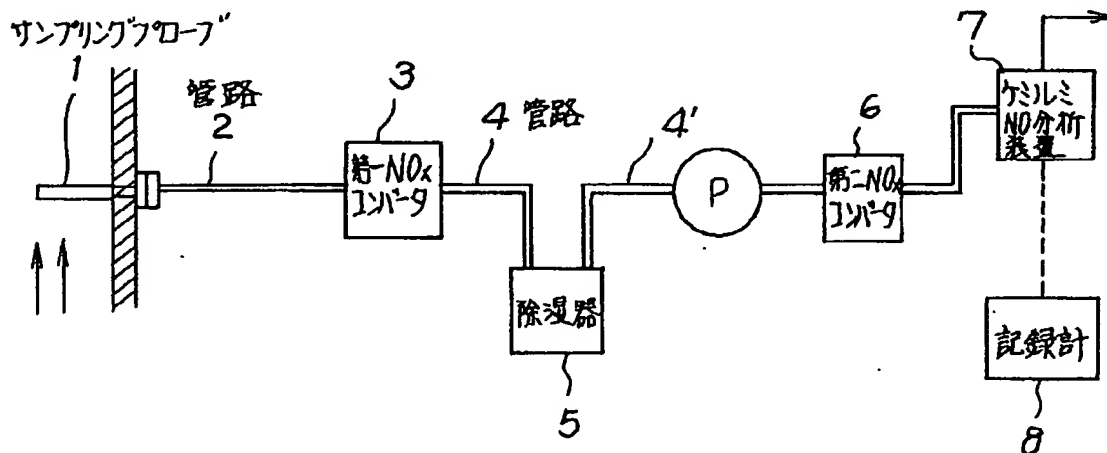
【図2】図1に示したNO<sub>x</sub>コンバータの構成図である。

【符号の説明】

- 1 サンプリングアローブ
- 2 管路
- 3 第一NO<sub>x</sub>コンバータ
- 4 管路
- 5 除湿器
- 6 第二NO<sub>x</sub>コンバータ
- 7 ケミルミNO分析装置
- 8 記録計

★

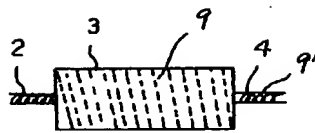
【図1】



(4)

特開平6-123682

【図2】



PAT-NO: JP406123682A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06123682 A

TITLE: DEVICE FOR MEASURING NOX CONCENTRATION

PUBN-DATE: May 6, 1994  
INVENTOR-INFORMATION: WATABE, MICHIO  
ASSIGNEE-INFORMATION: MITSUBISHI HEAVY IND LTD  
APPL-NO: JP04274364  
APPL-DATE: October 13, 1992  
INT-CL (IPC): G01N001/22, G01N001/00  
US-CL-CURRENT: 73/23.2  
ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a device for measuring NOx concentration which can measure a NOx concentration in a gas even if NO2 concentration ratio is high.

CONSTITUTION: In the device used when NO2 concentration ratio is high as in a waste gas from a diesel engine, a chemical plant, etc., a sampling probe 1 for sucking a gas sample, a first NOx converter 3 for converting NO2 to NO, a dehumidifier 5, a second NOx converter 6, and a chemiluminescence NOx analyzer 7 are connected in this order with a duct 2 and a heater consisting of Mo wire coil is built in the duct 2 at least between the first NOx converter 3 and the dehumidifier 5.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] It is NO<sub>2</sub> like the emission gas from a Diesel engine, a chemical processing plant, etc. NO<sub>x</sub> used when a content ratio is high In the metering device of concentration The sampling probe which absorbs a gas sample, and NO<sub>2</sub> The first NO<sub>x</sub> changed into NO Converter, A dehumidifier and the second NO<sub>x</sub> A converter and KEMIRUMI NO<sub>x</sub> An analysis apparatus is connected by the duct in above sequence, and it is the first NO<sub>x</sub> at least. It is MO to the duct between a converter and a dehumidifier. NO<sub>x</sub> characterized by carrying out the inner package of the heating apparatus which consists of a coil of a line Metering device of concentration.

---

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention is NO<sub>2</sub> like a Diesel engine or the emission gas from a chemical processing plant. When a ratio is high, it is related with the equipment which measures the concentration of the total nitrogen oxide (NO<sub>x</sub>) in gas.

[0002]

[Description of the Prior Art] As the density measurement approach of the total nitrogen oxide (NO<sub>x</sub>) in boiler exhaust gas (NO+NO<sub>2</sub>), the PDS method (JIS K0104) etc. is specified as a JIS method, and a chemiluminescence method (KEMIRUMI law) is also JIS as an instrumental-analysis method. It is adopted as B7982. This instrumental-analysis method is NO<sub>2</sub> like boiler exhaust gas. A ratio is low, and the concentration of NO is low, and when the concentration of coexistence oxygen is low, NO concentration can be measured with a sufficient precision. In addition, this chemiluminescence method measures NO from the first, and it is NO<sub>x</sub> when NO<sub>x</sub> concentration is required. It is a converter and is NO<sub>2</sub>. It is NO<sub>x</sub> by measuring all NO(s), after making it change into NO. Concentration was measured.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The conventional NO<sub>x</sub> It is NO<sub>2</sub> like Diesel engine exhaust gas as it is about the density measurement approach. When a ratio is high and it applies, there is a trouble as shown below.

\*\* NO<sub>2</sub> It is NO<sub>2</sub> to dehumidification moisture at the head end process which removes moisture when concentration and a ratio are high. By melting, it has effect of negative.

\*\* NO and O<sub>2</sub> When concentration is high, it reacts before a sampling - measurement, and it is NO<sub>2</sub>. It generates and this has effect of negative to measured value.

[0004] This invention is NO<sub>2</sub> like the emission gas from a Diesel engine, a chemical processing plant, etc. The above-mentioned conventional NO<sub>x</sub> in the case of being high The trouble of the density measurement approach is solved, and it continues, and, moreover, is the inside NO<sub>x</sub> of gas simply. It aims at offering the equipment which can measure concentration.

[0005]

[Means for Solving the Problem] It is NO<sub>2</sub> at the time of a sampling. While performing the cure with which the duct for a sampling ensures incubation in order to make it not remove with drain-ization for gas Nakamizu, it is NO<sub>2</sub> in the middle of the duct for a sampling. The first NO<sub>x</sub> changed into NO A converter is installed, the coil of a molybdenum (MO) line is put into the duct for a sampling after a converter, and it warms. NO<sub>2</sub> in the gas measured by this cure A component is NO<sub>2</sub> which changes into NO by the NO<sub>x</sub> converter and is generated in the duct for a sampling by the reaction with future coexistence oxygen. MO in a duct It is pressed down according to the catalyst effectiveness of a coil to the minimum. Thus, NO<sub>2</sub> in gas It quenches, where all components are set to NO, and the moisture in gas is drain-ized and is dehumidified. It is the second NO<sub>x</sub> further after that. NO concentration is measured with a chemiluminescence method (KEMIRUMI law) via a converter.

[0006]

[Function] The first NO<sub>x</sub> It is NO<sub>2</sub> under gas sampling by the converter. By changing into NO, it is NO<sub>2</sub>. A part for gas Nakamizu, and reaction LHNO<sub>3</sub> It prevents becoming and being discharged with a drain. MO For the heating apparatus which consists of a coil of a line, NO in a duct reacts with the residual oxygen in gas, and NO is NO<sub>2</sub>. It prevents changing according to the catalyst effectiveness.

[0007] After dehumidifying gas, all NO<sub>x</sub> is further set to NO, and it is a KEMIRUMI NO analysis apparatus (the amount of NO(s) in gas is measured by NO analysis apparatus by the chemiluminescence method.). NO<sub>2</sub> which lets a converter pass and remains By keeping the duct for a sampling warm, it is NO→NO<sub>2</sub>. Change is prevented.

[0008]

[Example] Drawing 1 and drawing 2 explain the example of this invention. A gas sample is sampled by the sampling probe 1 in drawing 1, and it passes through the duct 2 where it was kept warm and drain preventive measures were constructed, and is the first NO<sub>x</sub>. It is introduced into a converter 3. this NO<sub>x</sub> although the detail of a converter 3 is shown in drawing 2, it is bean jam by the molybdenum (MO) line 9 -- a network -- a large number -- installing -- constant temperature -- temperature control -- it can do -- making -- \*\*\*\* -- MO an operation of a catalyst -- NO<sub>2</sub> the capacity changed into NO -- \*\*\*\* -- it is.

[0009] NO<sub>2</sub> in a gas sample The gas changed into NO is MO. Moisture is removed by the dehumidifier 5 via the duct 4 where it was loaded with coil 9' of a line. The second NO<sub>x</sub> after this dehumidifier 5 A converter 6 and the KEMIRUMI NO analysis apparatus 7 are commercial items generally used, and record that analysis value (NO concentration) with a recorder 8. It is NO<sub>2</sub> by above this invention equipment. It is also related with the included gas sample, and is NO<sub>x</sub> to accuracy. It is possible to measure concentration. If NO<sub>2</sub> exists when the moisture in gas drain-izes, the reaction shown by the following \*\* (1) formula is performed, and it is NO<sub>x</sub>. Concentration decreases.

[0010]

$4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{HNO}_3$  ..... (1)

Furthermore, it is NO concentration and O<sub>2</sub>. When concentration is high, the reaction shown by the \*\* (2) formula is performed, and it is NO<sub>2</sub>. It generates.

$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$  ..... (2)

The reaction shown by the above reaction formula (1) and (2) is pressed down as much as possible, and it is NO<sub>x</sub>. Right measurement can be performed if all are set to NO by the converter.

[0011] According to this invention, NO gas is minded in this way and it is the total nitrogen oxide NO<sub>x</sub>. Concentration can be measured to accuracy. To the following reaction formula (3), it is NO<sub>x</sub>. The reaction in a converter is shown.

$\text{MO Catalyst } 2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$  ..... (3)

NO<sub>x</sub> measured by this invention It turns out that it is mostly in agreement to wet hand analysis (the PDS method), and exact measurement can be performed as a value is shown in the following table 1.

[0012]

[A table 1]

[0013]

[Effect of the Invention] NO<sub>x</sub> by this invention The metering device of concentration is the sampling probe which absorbs a gas sample, and NO<sub>2</sub>. The first NO<sub>x</sub> changed into NO A converter, a dehumidifier, and the second NO<sub>x</sub> A converter and KEMIRUMI NO<sub>x</sub> An analysis apparatus is connected by the duct in above sequence, and it is the first NO<sub>x</sub> at least. It is MO to the duct between a converter and a dehumidifier. By having carried out the inner package of the heating apparatus which consists of a coil of a line, it has the following effectiveness.

[0014] The densitometry of a total nitrogen oxide (NO<sub>x</sub>) when the content ratio of nitrogen dioxides (NO<sub>2</sub>), such as a Diesel engine and a chemical processing plant, is high can be measured to accuracy, without being influenced of a sampling system.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the block diagram of the example of this invention.

[Drawing 2] NO<sub>x</sub> shown in drawing 1 It is the block diagram of a converter.

[Description of Notations]

1 Sampling Probe

2 Duct

3 First NO<sub>x</sub> Converter

4 Duct

5 Dehumidifier

6 Second NO<sub>x</sub> Converter

7 KEMIRUMI NO Analysis Apparatus

8 Recorder

---